

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

REC'D 01 DEC 2004

WIPO PCT


**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)
**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**
Aktenzeichen: 103 47 363.7

Anmeldetag: 11. Oktober 2003

Anmelder/Inhaber: MTU Aero Engines GmbH, 80995 München/DE

Bezeichnung: Verfahren zur lokalen Alitierung, Silizierung oder Chromierung von metallischen Bauteilen

IPC: C 23 C 10/30

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 22. Oktober 2004
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
 Im Auftrag

Schäfer



Verfahren zur lokalen Alitierung, Silizierung oder Chromierung von metallischen Bauteilen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer lokal begrenzten Diffusionschicht der Oberfläche eines metallischen Bauteils, wobei die Diffusionsschicht durch die Aufnahme von Si-, Al- und/oder Cr in die Oberfläche des metallischen Bauteils gebildet wird.

Mechanisch und thermisch hochbelastete metallische Bauteile werden üblicherweise mit Schutzschichten versehenen, die die Verschleißschutz-Eigenschaften oder auch die Wärmedämm-Eigenschaften verbessern sollen. Um die Anbindung dieser Funktionsschichten

zu verbessern ist es üblich, zwischen Bauteil und Funktionsschicht eine speziell angepasste Haftsicht vorzusehen. Derartige Haftsichten müssen unter anderem eine geeignete chemische Zusammensetzung, Rauigkeit und Oberflächentopografie aufweisen. Dabei ist eine rauhe Oberfläche zur Unterstützung der mechanischen Verzahnung der später aufzubringenden Deckschicht, beispielsweise Wärmedämmsschicht, von Vorteil.

15 Insbesondere bei der Technologie der Gasturbinen, beispielsweise bei der Herstellung von Turbinenschaufeln, werden Haftsichten zwischen dem Bauteil und einer äußeren Wärmedämmsschicht vorgesehenen. Geeignete Wärmedämmsschichten können beispielsweise aus (teil)stabilisiertem ZrO_2 oder auch anderen refraktären Oxiden aufgebaut sein. Die

20 Haftsichten müssen neben der Rauigkeit zur Verklammerung mit der äußeren Schutzschichten bzw. der Wärmedämmsschicht oxidfrei und beständig gegen Heißgaskorrosion sein. Ebenso müssen die Haftsichten einen Ausgleich für die unterschiedlichen Wärmeausdehnungskoeffizienten von metallischem Basismaterial und Wärmedämmsschicht schaffen.

25 Als Haftsichten sind insbesondere Diffusionsschichten, die Al und gegebenenfalls weitere Übergangsmetalle enthalten, gut geeignet. Die Wahl der in die Diffusionsschicht einzubringenden Zusatzelemente hängt dabei selbstverständlich stark vom Basiswerkstoff ab. Typischerweise wird als Beschichtungsverfahren zur Herstellung der Diffusionsschichten ein Pulverpackverfahren (Out of Pack Process) verwendet. Hierbei wird die zu beschichtende Oberfläche mit Pulvern die die Zusatzelemente enthalten, im Folgenden auch Spen-

derpackung genannt, in Berührung gebracht und auf eine Temperatur erhitzt, bei der eine Diffusion der Elemente des Pulvers in die Oberfläche des Bauteils erfolgen kann. Die Bildung der Diffusionsschichten wird im allgemeinen als Alitieren, Silizieren, Chromieren, etc. bezeichnet, entsprechend der Aufnahme von Al, Si oder Cr.

5

So wird beispielsweise in der DE 198 24 792 A1 ein Verfahren zur Herstellung einer korrosions- und oxidationsbeständigen Schicht beschrieben, bei dem ein Schlicker, enthaltend mindestens eines der Elemente Cr, Ni oder Ce, auf ein Bauteil aufgetragen und getrocknet wird und dann bei Temperaturen zwischen 800°C und 1200°C alitiert wird.

10

Aus der DE 3883 857 T2 ist ein Verfahren bekannt zur Herstellung einer Diffusionsschicht von Al und weiteren Ferrit-stabilisierenden Elementen für Stähle. Dabei wird einer Packung aus Al-, oder Aluminiumlegierung, sowie den weiteren Elementen, einem Halogenid-Aktivator und gegebenenfalls Füllmitteln hergestellt und das zu beschichtende Bauteil aus Stahl in dieser Packung eingebettet. Hierauf erfolgt die Diffusionsbeschichtung bei Temperaturen oberhalb ca. 1000°C.

20

Die aufgezeigten Verfahren haben den Nachteil, dass die Ausbildung der Diffusionsschichten nicht lokal eingegrenzt werden kann. Vielmehr wird das gesamte Bauteil unspezifisch mit der Diffusionsschicht versehen. Ein scharfer Übergang zwischen beschichtetem Bereich und unbeschichtetem Bauteil kann nicht realisiert werden. Häufig ist aber gerade eine scharfe Begrenzung des beschichteten Bereichs notwendig. Daher sollte die Diffusionsschicht nur dort abgeschieden werden, wo sie tatsächlich als Haftschicht benötigt wird. Denn da diese Schicht die Oberflächen, bzw. Werkstoffeigenschaften erheblich verändert, kann sie in den übrigen Bereichen des Bauteils zu erheblichen Störungen der Funktionalität führen.

25

Es ist somit Aufgabe der Erfindung, ein Verfahren zur Bildung von Diffusionsschichten auf metallischen Bauteilen bereitzustellen, das in einfacher Weise eine lokale Begrenzung von beschichteten und unbeschichteten Bereichen gewährleistet.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung einer lokal begrenzten Diffusionsschicht auf einem metallischen Bauteil durch Alitieren, Silizieren und/oder Chromieren mit den Merkmalen des kennzeichnenden Teils des Anspruchs 1, sowie durch eine Verwendung gemäß Anspruch 8. Vorteilhafte Weiterbildungen der Erfindung sind Gegenstand der abhängigen Ansprüche.

Erfindungsgemäß ist somit vorgesehen, die Diffusionsschicht durch einen Pulverpack-Prozess aufzubauen, wobei im Packbettreaktor neben der Spenderpackung auch zumindest eine diffusionssperrende Pulverpackung angeordnet ist, die die Zuführung der Zusatzelemente zu den nicht zu beschichtenden Bereichen des metallischen Bauteils verhindert. Erfindungsgemäß werden als Zusatzelemente, die über die Spenderpackung zugeführt werden sollen, zumindest Cr, Si und/oder Al ausgewählt.

Der erfindungsgemäßen Prozess umfasst zumindest die folgenden wesentlichen Schritte:

- 15 a) Aufbringen einer Cr-, Si- und/oder Al-haltigen Paste, je nach Konsistenz im Folgenden auch als Schlicker bezeichnet, auf die zu beschichtenden Bereiche, wobei die Paste ebenfalls auch Aktivatoren enthält.
- 20 b) Verfestigung der Paste oder des Schlickers zu einer Spenderpackung
- 25 c) Abdeckung der nicht zu beschichtenden Bereiche mit der diffusionssperrenden Pulverpackung
- d) Erhitzung von Bauteil und Pulverpackungen auf eine Temperatur oberhalb 900°C, wobei die Alitierung, Silizierung und/oder Chromierung durchgeführt wird.

Die für den ersten Schritt benötigte Paste, bzw. Schlicker, wird im wesentlichen durch die aufzubringenden Zusatzelemente, insbesondere Cr, Si und/oder Al als reine Metalle oder deren Legierungen, Aktivatoren, Bindemittel und weitere Zuschlagstoffe gebildet.

Die Zusatzelemente können durch die reinen Metalle oder auch Legierungen gebildet werden. Häufig ist es von Vorteil, über die Form von Legierungen mehrere Zusatzelemente gleichzeitig zuzuführen (Co-Diffusion). Bevorzugt werden gleichzeitig Al und Si zugeführt, wobei die Menge des Al, die Menge des Si bei weitem überwiegt.

5 Zu den erfindungsgemäß geeigneten Aktivatoren gehören Verbindungen die unter den Reaktionsbedingungen flüchtige, insbesondere molekulare, Halogenide mit den Zusatzelementen bilden können. Bevorzugte Aktivatoren sind NH_4F , NH_4Cl oder AlF_3 . Ebenso ist es aber auch möglich dass zumindest ein Teil der Fluoride oder Chloride durch die Zersetzung 10 fluorierter oder chlorierter organischer Bindemittel oder Zuschlagstoffe gebildet wird.

Als Aktivatoren sind die Ammonium-Halogenide von besonderem Interesse, da der als Nebenprodukt gebildete Ammoniak als Reduktionsmittel für die Metalle auftritt. Die unerwünschte Oxidation der Metalle wird dadurch zurückgedrängt.

15 Als Bindemittel werden im wesentlichen die bei der Herstellung von Pasten oder Schlickern üblichen organischen Bindemittel verwendet.

20 Im Folgenden sind Beispiele für die erfindungsgemäß geeigneten Feststoffzusammensetzungen der Schlicker oder Pasten zu finden. Sie sollen den Gegenstand der Erfindung lediglich näher erläutern und sind keinesfalls einschränkend zu verstehen. Die angegebenen Zahlenwerte sind als ungefähre Angaben zu verstehen.

Feststoffe für Paste zum Alitieren:

25 Pulver aus Al, AlSi, AlTi, AlCo und/oder AlCr: 5- 50 Gew%
Pulver aus Al_2O_3 : 5-50 Gew%
Organisches Bindemittel: 1-15 Gew%
Aktivator aus NH_4F und/oder NH_4Cl : 0,5-2 Gew%

30 Feststoffe für Paste zum Silizieren:

Pulver aus Si: 5- 50 Gew%
Pulver aus Al_2O_3 : 5-50 Gew%

Organisches Bindemittel: 1-15 Gew%

Aktivator aus NH_4F und/oder NH_4Cl : 0,5-2 Gew%

Feststoffe für Paste zum Chromieren:

5 Pulver aus Cr: 5- 50 Gew%

Pulver aus Al_2O_3 : 5-50 Gew%

Organisches Bindemittel: 1-15 Gew%

Aktivator aus NH_4F und/oder NH_4Cl : 0,5-2 Gew%

10 Die Feststoffe werden typischerweise mit Wasser und/oder Alkoholen vermischt und zu einer Paste oder einem Schlicker weiterverarbeitet. Besonders bevorzugt wird hierbei eine Paste hergestellt, die die Konsistenz einer plastisch formbaren Masse aufweist.

15 Bei den organischen Bindemitteln kann es sich selbstverständlich auch um flüssige Verbindungen handeln.

Im weiteren Prozessablauf wird die Paste oder der Schlicker auf die zu beschichtenden Bereiche aufgebracht und verfestigt. Die Verfestigung erfolgt typischerweise durch Trocknung in einem Ofen oder dergleichen.

20 Hierdurch wird eine feste und an der Oberfläche des metallischen Bauteils anhaftende Spenderpackung gebildet.

25 In einer vorteilhaften Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird das metallische Bauteil, zumindest auf den Oberflächen, die später im Kontakt mit dem Pulverpackung stehen, bzw. die in den Packbettreaktor hineinragen, mit einer Trennschicht versehen. Die Trennschicht soll die spätere Ablösung der Pulverpackungen nach der Bildung der Diffusionsschicht erleichtern. Die Trennschicht wird durch poröses und gegenüber Basismetall und Zusatzelementen weitgehend inertes Material gebildet. Bevorzugt handelt es sich bei der Trennschicht um eine dünne Schicht aus refraktären Oxiden, insbesondere Al_2O_3 . Die Schichtdicke liegt im allgemeinen bei ca. 0,02 bis 3 mm.

Die Trennschicht kann durch gängige Beschichtungsverfahren zur Bildung von Dickschichten aufgebracht werden. In einer bevorzugten Variante wird ein Schlicker aufgebracht, beispielsweise durch Aufstreichen, Tauchen oder Aufspritzen. Der Schlicker ist im wesentlichen durch Al_2O_3 und Bindemittel gebildet.

5

Im darauffolgenden Verfahrensschritt (c) wird das mit dem Packbett versehene Bauteil zumindest zum Teil in einen Packbettreaktor eingebracht.

10

Die erfindungsgemäße Anordnung im Packbettreaktor soll anhand der beispielhaften Fig. 1 näher erläutert werden, wobei die Abbildung nur eine beliebige möglicher weiterer erfindungsgemäßer Varianten darstellt.

15

Fig. 1 zeigt die Alitierung von damper pockets einer Turbinenschaufel in einem Packbettreaktor (1) mit Turbinenschaufelende (2), dessen Schaufelfuß (3) in den Packbettreaktor hineinragt und der mit einer Trennschicht (4) aus Al_2O_3 beschichtet ist, sowie die um die damper pockets angeordnete Spenderpackung (5) und die diffusionssperrende Pulverpackung (6).

20

Der Reaktor (1) ist bevorzugt eine einfache Vorrichtung zum Halten des Bauteils und zur Aufnahme der Pulverschüttung bzw. der diffusionssperrenden Pulverpackung. Der Reaktor kann beispielsweise durch eine Metallkapsel gebildet werden, in welche das Bauteil mit den zu beschichtenden Bereichen hineinragt. Darauf wird das Bauteil (3) mit beschichteten und angrenzenden unbeschichteten Bereichen, sowie die Spenderpackung (5) mit der diffusionssperrenden Pulverpackung (6) überschichtet.

25

Die diffusionssperrende Pulverpackung hat die erfindungsgemäße Wirkung, die flüchtigen Verbindungen der Zusatzelemente zurückzuhalten beziehungsweise zu binden, so dass eine Beschichtung der nicht direkt mit der Spenderpackung in Verbindung stehenden Oberflächen des metallischen Bauteils unterdrückt oder ganz vermieden wird. Bei dem für die diffusionssperrende Wirkung verantwortlichen Material dieser Pulverpackung handelt es sich um Metalle, die die Zusatzelemente chemisch binden können. Typischerweise werden hierbei Ni, Co und/oder Fe-Legierungen eingesetzt. Bevorzugt weist die diffusionssperrende Pulverpackung Metallpulver mit ähnlicher oder gleicher Zusammensetzung, wie das zu

beschichtende metallische Bauteile auf. Hierdurch wird die Kontamination des metallischen Bauteils durch Elemente aus der diffusionssperrenden Pulverpackung vermieden. Besonders bevorzugt sind Ni-, oder Ni-Legierungen.

Als weitere Komponente der diffusionssperrenden Pulverpackung sind erfindungsgemäß Aktivatoren enthalten. Dabei können die gleichen oder auch verschiedene Aktivatoren wie in der Spenderpackung gewählt werden. Durch die in dieser äußeren Pulverpackung vorhandenen Aktivatoren wird der während der Diffusionsreaktion stattfindende Aktivatorverlust im Bereich der Spenderpackung in vorteilhafter Weise verringert.

Eine bevorzugte Zusammensetzung der diffusionssperrenden Pulverpackung weist mindestens 50% Metallpulver und einen Gehalt an Aktivator im Bereich von 0,2 bis 5 Gew% auf.

Als weitere Komponenten können inerte Stoffe, wie beispielsweise Al_2O_3 , enthalten sein.

Abschließend erfolgt im Packbettreaktor die eigentliche Diffusionsbeschichtung. Hierzu wird der Reaktor auf eine Temperatur oberhalb 900°C erhitzt. Bevorzugt wird der Reaktor unter Inert- oder Schutzgas gefahren, wobei hier Ar und/oder H_2 besonders bevorzugt sind. Insbesondere wird durch die reduzierenden Bedingungen unter H_2 die Oxidbildung verhindert oder zumindest zum Teil rückgängig gemacht.

In diesem Verfahrensschritt wird bevorzugt eine Alitierung, Silizierung und/oder Chromierung durchgeführt.

Die Wahl der Prozesstemperaturen- und -zeiten sind von den gewählten Bauteilen, Spenderpackungen und der gewünschten Schichtkonsistenz abhängig. Für Cr-, Ni-, oder Co-Basislegierungen liegen die Prozesstemperaturen zur Alitierung typischerweise im Bereich von 750 bis 1200°C, bei Haltezeiten von 1 bis 20 h; beim chromieren werden typischerweise 900 bis 1200°C bei gleicher Haltezeit gewählt.

Gegebenenfalls können die metallischen Bauteile auch bereits metallische Beschichtungen tragen. Hierdurch kann gegebenenfalls eine geringfügige Anpassung der Verfahrensparameter gegen über den nicht beschichteten Bauteilen notwendig sein. Die wesentlichen Merkmale des erfindungsgemäßen Verfahrens bleiben jedoch im Prinzip unverändert.

Innerhalb des Reaktors werden die chemischen Komponenten, die für die Oberflächenbehandlung notwendig sind, *in situ* gebildet. Dabei spielen insbesondere die Bildung und Zersetzung von gasförmigen Metallhalogeniden eine wesentliche Rolle, die zur Diffusion be-

stimmten Metalle aus dem Packbett an die Oberfläche des metallischen Bauteils zu transportieren.

Die Metallhalogenide werden *in situ* durch die Halogenid-haltigen Aktivatoren gebildet. Die in den Bereich der diffusionssperrenden Pulverpackung gelangenden gasförmigen Metallhalogenide werden durch die Metallpulver gebunden und an der Diffusion in die nicht beschichteten Bereiche gehindert.

Beispiel:

10 Im Folgenden wird exemplarisch die lokal auf den Bereich der Damper Pockets begrenzte Alitierung einer Laufschaufel für Gasturbinen ausgeführt.
Zur Herstellung der Alitier-Paste wurden 10g Al_2O_3 -Pulver (Spritzpulver), 10 g Al-Pulver und 0,2 g NH_4F gemischt und mit einer bindemittelhaltigen alkoholischen Wasserlösung angefeigert.

15 Die Paste wies hierauf eine knetmassenartige Konsistenz auf. Die Paste wurde auf die Damper Pockets aufgedrückt und bei ca. 50°C im Umluftofen getrocknet. Die so präparierte Laufschaufel wurde in einen Metallkasten eingepasst, wobei nur das Schaufelende, Durchtritt der Schaufel wurde durch etwas Paste abgedichtet. Der Reaktor wurde hierauf 20 bis auf etwa die doppelte Höhe der Damper Pockets mit diffusionssperrendem Abdeckpulver (Pulverpackung) aufgefüllt. Diese Pulverpackung wurde aus Ni-Basiswerkstoff-Pulver mit 1 Gew% NH_4F gebildet.
Die Alitierung erfolgte bei einer Starttemperatur von 1080°C und einer Haltestufe bei 1050°C mit einer Dauer von 4 h. Als Schutzgas wurde mit Ar und H₂ gespült.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer lokal begrenzten Diffusionsschicht auf einem metallischen Bauteil durch Alitieren, Silizieren und/oder Chromieren **dadurch gekennzeichnet**, dass es zumindest die folgenden Schritte umfasst:
 - 5 - Aufbringen einer Cr-, Si- und/oder Al-haltigen und Aktivatoren-haltigen Paste auf die zu beschichtenden Bereiche des metallischen Bauteils
 - Verfestigung der Paste zu einer Spender-Packung
 - Abdeckung der an die Spender-Packung angrenzenden nicht zu beschichtenden Bereiche mit einer diffusionssperrenden Pulverpackung
 - Erhitzung auf eine Temperatur oberhalb 900°C zur Durchführung der Alitierung, Silizierung und/oder der Chromierung.
2. Verfahren nach Anspruch 1 **dadurch gekennzeichnet**, dass das metallische Bauteile zumindest an den zu beschichtenden Bereichen vor dem Aufbringen der Paste 15 mit einer porösen Al₂O₃-haltigen Trennschicht bedeckt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2 **dadurch gekennzeichnet**, dass die diffusionssperrende Pulverpackung Metallpulver mit ähnlicher oder gleicher Zusammensetzung, wie das zu beschichtende metallische Bauteile enthält.
- 20 4. Verfahren nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Metallpulver der diffusionssperrenden Pulverpackung aus Ni-, oder Ni-Legierung besteht.
5. Verfahren nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet**, dass die diffusionssperrende Pulverpackung Aktivatoren enthält.
- 25 6. Verfahren nach einem der vorangegangenen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die diffusionssperrende Pulverpackung, die Paste und/oder die Spender-Packung Aktivatoren in einer Menge von 0,2 bis 5 Gew% enthält.

7. Verfahren nach einem der vorangegangenen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Aktivatoren im wesentlichen durch NH_4F , NH_4Cl und/oder AlF_3 gebildet werden.
- 5 8. Verwendung eines Verfahrens nach einem der vorangegangenen Ansprüche bei der Herstellung von Turbinenschaufeln.

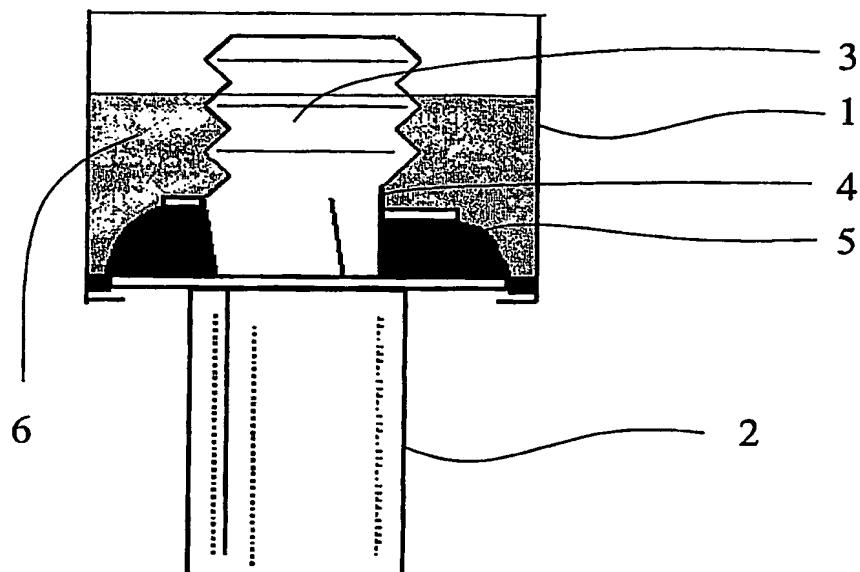


Fig. 1

Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer lokal begrenzten Diffusions-schicht auf einem metallischen Bauteil, das die Schritte

- Aufbringen einer Cr-, Si- und/oder Al-haltigen und Aktivatoren-haltigen Paste auf die zu beschichtenden Bereiche des metallischen Bauteils
- Verfestigung der Paste zu einer Spender-Packung
- Abdeckung der an die Spender-Packung angrenzenden nicht zu beschichtenden Bereiche mit einer diffusionssperrenden Pulverpackung

- Erhitzung auf eine Temperatur oberhalb 900°C zur Durchführung der Alitierung, Silizie-rung und/oder der Chromierung,

aufweist,

sowie die Verwendung des Verfahrens bei der Herstellung von Turbinenschaufeln.

(Fig. 1).

10

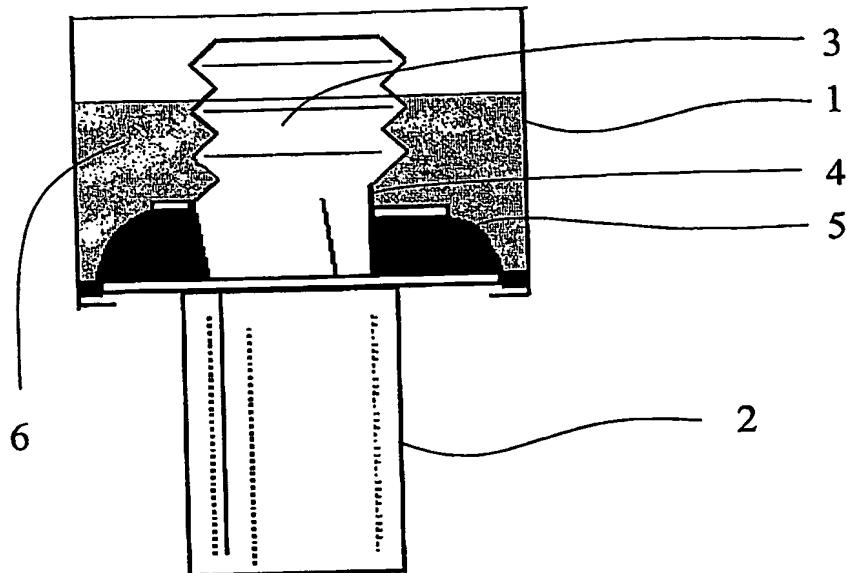


Fig. 1